

CHARACTERIZATION OF ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAPHENE-BASED MATERIALS ON MEMS STRUCTURES

Jan Brodský

Bachelor Degree Programme (3), FEEC BUT

E-mail: xbrods02@vutbr.cz

Supervised by: Imrich Gablech

E-mail: imrich.gablech@ceitec.vutbr.cz

Abstract: This work presents characterization of basic electrical properties of graphene and graphene oxide. Graphene was prepared by chemical reduction of graphene oxide. The experimental part of this work describes the process of graphene oxide and reduced graphene oxide sample preparation and measurement of its current-voltage characteristic by two-point probe method. Measurement is carried out on MEMS structure, which can be used for mechanical bending. Such structure will serve for utilization of graphene and other 2D materials.

Keywords: MEMS, graphene, graphene oxide, current-voltage characteristic, Raman spectroscopy

1 ÚVOD

Grafen byl poprvé izolován v roce 2004. Od té doby je téměř neustále zkoumán pro své výjimečné vlastnosti, ať už mechanické, optické nebo elektrické. Historie samotného grafenu však sahá mnohem hlouběji do minulosti, až k objevení obyčejné grafitové tužky. Grafit je totiž složen z vrstev grafenu, které jsou na sebe slabě vázány van der Waalsovými silami. Při psaní tedy dochází k produkci vrstev grafenu [1].

2 GRAFEN

Grafen patří do skupiny 2D materiálů. Vyznačuje se tím, že se skládá z jedné ploché vrstvy atomů uhlíku. Tyto atomy jsou velmi těsně vázány v šestiúhelníkové mřížce, což společně s sp^2 hybridizací zajišťuje stabilitu grafenu. Mezi předmět zájmu však patří kromě jednovrstvého grafenu i dvouvrstvý a několikavrstvý. Každý z nich vykazuje své specifické vlastnosti. U jednovrstvého a dvouvrstvého grafenu jsou tyto vlastnosti velmi podobné. V obou případech se jedná o polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu. Díky své krystalické struktuře má grafen pozoruhodnou strukturu vazeb. Každý atom uhlíku je vzdálen 142 pm od svých tří sousedících atomů. S každým z nich sdílí jednu σ vazbu. Čtvrtou vazbou pak je π vazba, která je orientována ve směru osy z , tedy mimo rovinu vrstvy atomů [1, 2].

2.1 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI

Významným elektrickým atributem grafenu je pohyblivost nosičů náboje μ , která by měla být pro elektrony i díry téměř identická. Při pokojové teplotě pak může přesahovat $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ u kvalitního grafenu získaného pomocí mechanické exfoliace nebo chemické depozice z plynné fáze (CVD). Nosiče nábojů se vyskytují v koncentraci n až 10^{13} cm^{-2} . Za standardních podmínek obsahuje grafen defekty a nečistoty a také dochází k interakci se substrátem, na kterém je umístěn. Tyto nedokonalosti následně vznikem prostorových nehomogenit ovlivňují elektrické vlastnosti. Tyto nedokonalosti se stávají zdrojem srážek a zkracuje se tedy střední volná dráha elektronů [3]. Při eliminaci těchto problémů, například podleptáním substrátu a vytvořením suspendovaného grafenu, byly naměřeny hodnoty pohyblivosti μ až $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pro koncentraci n nižší než $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Vodivost suspendovaného grafenu je však na rozdíl od vzorků grafenu na substrátu

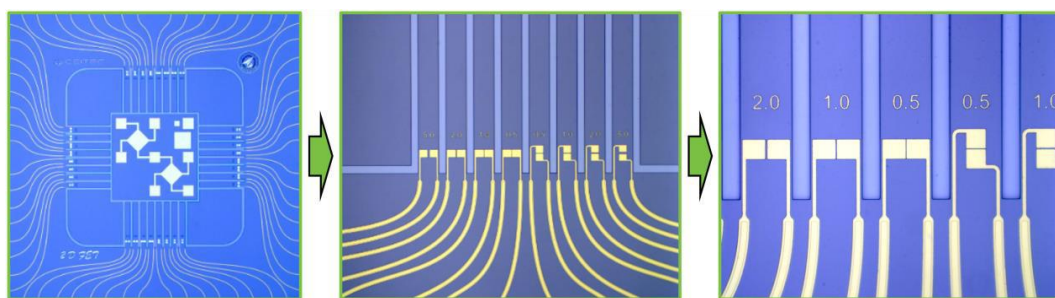
velmi závislá na teplotě [4]. Při mechanickém ohýbání grafenu dochází k mírnému zhoršení elektrických vlastností, stále jsou však na takové úrovni, kdy je grafen vhodnou volbou pro použití v aplikacích, kdy je ohyb vyžadován. I při ohybu ve velkém úhlu byla naměřena pohyblivost nosičů náboje $1200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [5]. Míru namáhání, a tedy i změnu elektrické struktury grafenu lze určit pomocí Ramanovy spektroskopie. Sleduje se zejména pozice a šířka G a 2D vrcholů [6].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této části práce je popsána příprava vzorku, volt-ampérová (VA) charakterizace dvoubodovou metodou měření a charakterizace Ramanovou spektroskopií.

3.1 CHARAKTERIZACE DVOUBODOVOU METODOU MĚŘENÍ

Pro první měření volt-ampérových charakteristik dvoubodovou metodou byla zvolena 2D FET struktura (Obrázek 1) vyrobená v Národním institutu standardů a technologie (NIST, USA). Hlavní částí této struktury byly planární elektrody určené pro charakterizaci 2D materiálu, v tomto případě tedy grafen oxid (GO). Tyto elektrody jsou umístěny na nosnících, které jsou připraveny k podleptání. Následně je umožněn ohyb těchto nosníků, což způsobí natažení materiálu mezi elektrodami. Jako substrát pro elektrody byl použit Si wafer s 50 nm vrstvou SiO_2 vytvořenou mokrou termální oxidací. Samotné elektrody pak byly vytvořeny pomocí niklu (Ni) a zlata (Au). Elektrody byly vyrobeny pomocí UV litografie s krokovací kamerou umožňující rozlišení pod $1 \mu\text{m}$ a vyleptány pomocí iontového odprašování.



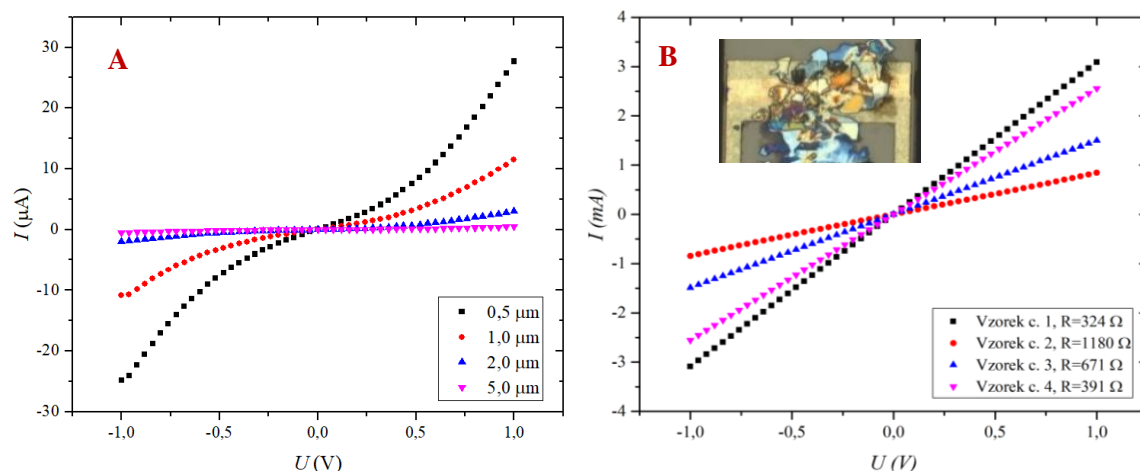
Obrázek 1: Vyrobená struktura pro charakterizaci 2D materiálu [7]

Následně byl připraven roztok GO naředěním v poměru 1:10 s deionizovanou vodou. Pomocí pipety byl roztok nakapán na střed čipu. Poté byly vzorky umístěny do sušičky. Sušení začínalo při pokojové teplotě, aby nedošlo k popraskání GO. Následně byla teplota zvyšována až na $\approx 60^\circ\text{C}$ s rychlostí růstu $\approx 8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Celý proces sušení trval ≈ 15 minut. Po přesunu vzorků do vakuové pece bylo zahájeno žíhání při tlaku $\approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$, které probíhalo za teploty $\approx 120^\circ\text{C}$ po dobu 6 hodin. Cílem žíhání byla desorpce vody a OH skupin [8] a zlepšení elektrického kontaktu mezi GO a elektrodami. Detail elektrod s GO je na Obrázek 2. Stejným způsobem byly na čip nanášeny vločky redukovaného grafen oxidu (rGO), které však nebylo nutno žíhat. Už po zasuišení totiž vykazovaly ohmický kontakt mezi rGO a elektrodou.



Obrázek 2: SEM snímek elektrod s GO [7]

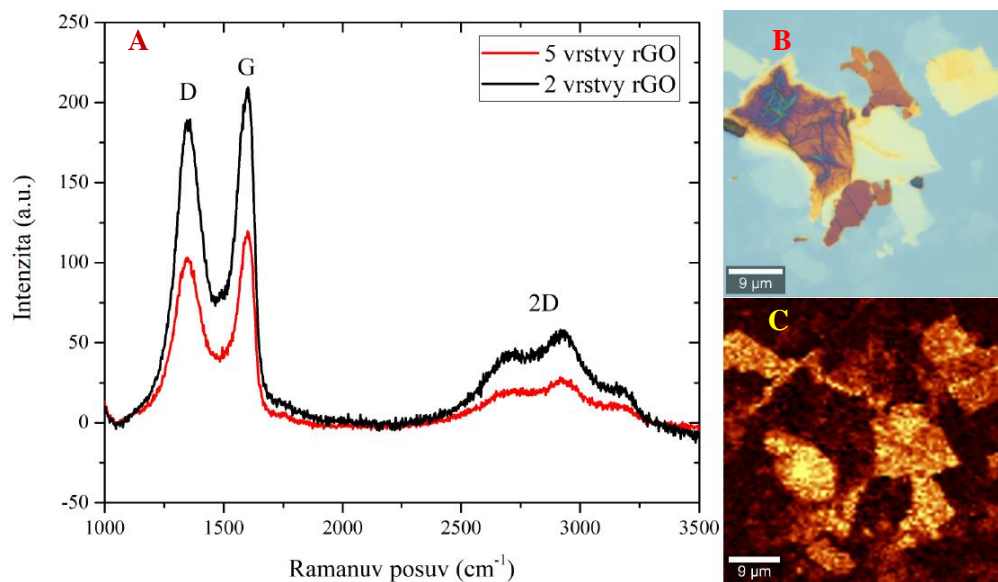
Měření na hrotovém zařízení Cascade MPS150 společně se zdrojem napětí Agilent byly získány VA charakteristiky pro GO a rGO (Obrázek 3). Z grafů je patrné, že odpor rGO je o několik řádů (≈ 2) nižší než odpor GO. Kvůli malým rozměrům vloček bylo možné rGO zcharakterizovat pouze na strukturách se vzdáleností elektrod 0,5 μm .



Obrázek 3: (A) VA charakteristiky pro GO, rostoucí vzdálenost mezi elektrodami; (B) VA charakteristiky pro rGO.

3.2 CHARAKTERIZACE RAMANOVOU SPEKTROSKOPIÍ

Jedná se o nedestruktivní spektroskopickou metodu, která nevyžaduje zvláštní přípravu vzorku. Jejím použitím lze získat informace o počtu vrstev GO a rGO. Měření probíhalo na přístroji WITec alpha300 R s laserem o vlnové délce 532 nm. Výkon laserového svazku bylo nutné nastavit na 5 mW, protože při vyšších hodnotách již docházelo k poškození vzorku. Na Obrázek 4 jsou zobrazena Ramanova spektra společně se snímkem z optického mikroskopu. Vločky rGO jsou viditelné díky kontrastu se substrátem Si/SiO₂.



Obrázek 4: (A) Naměřená Ramanova spektra; (B) Snímek vloček z optického mikroskopu; (C) Ramanova mapa (světlá barva značí vločky s nízkým počtem vrstev).

Srovnáním naměřených spekter s literaturou lze určit počet vrstev. Roli zde hraje hlavně poměr a pozice vrcholů D a G. Dalším důležitým ukazatelem je tvar vrcholu 2D. Počet vrstev lze orientačně určit i pomocí optického mikroskopu, kdy velmi světlé, téměř průhledné vločky mají nejnížší počet vrstev (zpravidla 1-4) [9, 10].

4 ZÁVĚR

Výše popsanými metodami byly zcharakterizovány vzorky GO a rGO. Z naměřených VA charakteristik lze usoudit, že rGO má o několik řádů vyšší vodivost než GO. Příprava vzorků pomocí pipetového nanášení není zcela vhodná, protože jsou vločky GO rozprostřeny náhodně, ovšem je plně dostačující pro ověření funkčnosti vyrobených struktur. Proto bude v další práci použit CVD grafen a vytvarován pomocí UV litografie a leptáním O_2 plazmou. Nosníky nesoucí elektrody jsou připraveny k podleptání a bude je tedy možné ohýbat společně s charakterizovaným materiálem na elektrodách. Ohybem dojde k mechanickému natažení materiálu. Toto natažení umožňuje modulovat elektrické a chemické vlastnosti 2D materiálů. Dalším krokem bude tedy změření změny elektrických vlastností materiálu při ohybu. Vyrobená struktura nabízí nové možnosti pro charakterizaci dalších 2D materiálů, které jsou na ohyb citlivější než grafen. Mezi tyto materiály patří například sulfid molybdeničitý, fosforen, antimonen a germanen. Tyto materiály lze využít pro výrobu vysoce citlivých senzorů na molekulové úrovni. Dalším přínosem je vysoká selektivita, kterou se v dnešní době stále nedaří u většiny typů komerčních senzorů zajistit.

PODĚKOVÁNÍ

Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

REFERENCE

- [1] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV, et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, Jan-Mar 2009, 81(1), 109-162. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. ISSN 0034-6861.
- [2] NOVOSELOV, K. S., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, Oct 22 2004, 306(5696), 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896. ISSN 0036-8075.
- [3] COOPER, D. R., B. D'ANJOU, N. GHATTAMANENI, B. HARACK, et al. Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012, 2012, 56. DOI: 10.5402/2012/501686. ISSN 2090-7400.
- [4] DU, X., I. SKACHKO, A. BARKER AND E. Y. ANDREI Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, Aug 2008, 3(8), 491-495. DOI: 10.1038/nnano.2008.199. ISSN 1748-3387.
- [5] BRIGGS, B. D., B. NAGABHIRAVA, G. RAO, R. GEER, et al. Electromechanical robustness of monolayer graphene with extreme bending. *Applied Physics Letters*, Nov 29 2010, 97(22). DOI: Artn 22310210.1063/1.3519982. ISSN 0003-6951.
- [6] BOUSA, M., G. ANAGNOSTOPOULOS, E. DEL CORRO, K. DROGOWSKA, et al. Stress and charge transfer in uniaxially strained CVD graphene. *physica status solidi (b)*, 2016/12/01 2016, 253(12), 2355-2361. DOI: 10.1002/pssb.201600233. ISSN 0370-1972.
- [7] GABLECH, I. CMOS compatible piezoelectric resonator with FET structure for graphene monolayer properties modulation. *Doctoral thesis Brno University of Technology*, 2018.
- [8] SLOBODIAN, O. M., P. M. LYTVYN, A. S. NIKOLENKO, V. M. NASEKA, et al. Low-Temperature Reduction of Graphene Oxide: Electrical Conductance and Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. *Nanoscale Research Letters*, May 8 2018, 13. DOI: Artn 13910.1186/S11671-018-2536-Z. ISSN 1556-276X.
- [9] GRAF, D., F. MOLITOR, K. ENSSLIN, C. STAMPFER, et al. Raman imaging of graphene. *Solid State Communications*, Jul 2007, 143(1-2), 44-46. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.01.050. ISSN 0038-1098.
- [10] WU, J. B., M. L. LIN, X. CONG, H. N. LIU, et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, Mar 7 2018, 47(5), 1822-1873. DOI: 10.1039/c6cs00915h. ISSN 0306-0012.